






A CROSS-LINKED RESIN

Patent number: WO9615159
Publication date: 1996-05-23
Inventor: MEURS JAN HERMEN HENDRIK
Applicant: SHELL INT RESEARCH (NL)
Classification:
- international: C08F2/60; C08G67/02
- european: C08G67/02; C08L73/00; C08G65/332F
Application number: WO1995EP04488 19951113
Priority number(s): EP19940203331 19941115;
EP19950200391 19950217

Cited document

 US46562
 EP033445
 FR228876
 US52704
 EP011409
more >>

Abstract of WO9615159

A remouldable cross-linked resin comprising polymer chains which are connected to one another via Diels-Alder adducts obtainable from a dienophile and a diene, the latter being a 2,5-dialkyl substituted furan.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-508655

(43) 公表日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 61/12
67/02

識別記号

F I

C 0 8 G 61/12
67/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平8-515743
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月13日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月13日
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 5 / 0 4 4 8 8
(87) 国際公開番号 W O 9 6 / 1 5 1 5 9
(87) 国際公開日 平成8年(1996)5月23日
(31) 優先権主張番号 9 4 2 0 3 3 3 1 . 7
(32) 優先日 1994年11月15日
(33) 優先権主張国 オーストリア (A T)
(31) 優先権主張番号 9 5 2 0 0 3 9 1 . 1
(32) 優先日 1995年2月17日
(33) 優先権主張国 オーストリア (A T)

(71) 出願人 シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ
オランダ国エヌエル-2596 エイチ・アール・ザ・ハーグ、カレル・ウアン・ピラン
トラーン 30
(72) 発明者 ミュールス, ヤン, ヘルメン, ヘンドリック
オランダ国エヌエル-1031 シー・エム
アムステルダム、バトボイスウエヒ 3
(74) 代理人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋樹脂

(57) 【要約】

ジエノフィルとジエンから得られるディールスーアルダー付加物であって、後者が2, 5-アルキル置換フランである該付加物を介して互いに結合されたポリマー鎖からなる再成形性架橋樹脂。

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

1. ジエノフィルおよびジエンから得られるディールスーアルダー付加物であって、後者が 2, 5 - ジアルキル置換フランである該付加物を介して互いに結合されたポリマー鎖を含む再成形性架橋樹脂。

2. 110 ~ 250℃、特に 140 ~ 220℃の範囲の温度で再成形性であることを特徴とする、請求項 1 に記載の樹脂。

3. 前記ジエノフィルが、エチン部分の両側に接合した電子吸引基をもつアルキンであるか、または 5 - もしくは 6 - 員環中に包含されるブテ-2-エン-1, 4 - ジオン部分を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の樹脂。

4. 前記ジエノフィルが、マレイン酸無水物の環式誘導体、特にマレイミドである、請求項 3 に記載の樹脂。

5. 前記樹脂が 2, 5 - ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマー、および 2 個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤から得られることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

6. 前記架橋剤が、

— マレイミドでキャップされたポリ(アルキレンオキサイド)、

— マレイミドでキャップされた(ポリ)シロキサン、ならびに

— マレイミド基が化学結合、または(数平均)分子量が 500 以下の架橋基もしくは結合架橋中の炭素原子数が 20 までの架橋基により互いに結合されているトリスーおよびビスーマレイミド

からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 5 に記載の樹脂。

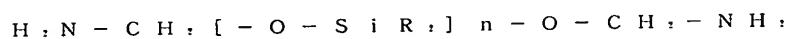
7. 2, 5 - ジアルキル置換フラン部分を含む前記ポリマーが、ポリマー鎖中に 1, 4 - ジカルボニル部を含有する一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物との共重合体、好ましくは一酸化炭素と前記オレフィン系不飽和化合物との交互共重合体を、フラン化することにより得られることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の樹脂。

8. 前記オレフィン系不飽和化合物が、脂肪族 α - オレフィン、特にプロペンであることを特徴とする、請求項 7 に記載の樹脂。

9. 樹脂が得られる前記ポリマーは、数平均分子量が1,000～25,000の範囲、特には2,000～10,000の範囲であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂。

10. 前記樹脂が、前記2,5-ジアルキル置換フラン基と前記ジエノフィルとのモル比を、10:1～1:2、特には5:1～1:1.5にすることにより得られることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂。

11. マレイミドでキャップされたポリ(アルキレンオキサイド)、および一般式



(ここで、nは少なくとも1の整数、各Rは独立にアルキル基 特に炭素原子数5までのアルキル基)

の(ポリ)シロキサン、のビス-マレイミドから選ばれることを特徴とする架橋剤。

12. 2,5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマー、および2個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤からなる、再成形性架橋樹脂の製造に適する組成物。

13. ジエノフィル部分を含有するポリマー、および2個またはそれ以上の2,5-ジアルキル置換フラン基を分子構造中に含有する架橋剤からなる、再成形性架橋樹脂の製造に適する組成物。

14. 2,5-ジアルキル置換フラン部分およびジエノフィル部分を含有する、再成形性架橋樹脂の製造に適するポリマー。

15. 2,5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマーからなる第1構成成分、および2個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤からなる第2構成成分からなることを特徴とする、再成形性架橋樹脂の製造に適するキット。

16. ジエノフィル部分を含有するポリマーからなる第1構成成分、および2個またはそれ以上の2,5-ジアルキル置換フラン基を分子構造中に含有する架橋剤からなる第2構成成分からなることを特徴とする、再成形性架橋樹脂の製造に適するキット。

17. 請求項 7 で定義された 2 , 5 - ジアルキル置換フラン部分含有ポリマー、および p H が 2 ~ 7 (2 0 ℃ の水中で測定) の緩衝液または p K a が 2 ~ 7 (2 0 ℃ の水中で測定) の酸を含む組成物。

18. 請求項 1 に記載の樹脂を、液体へ転化するのに十分な高温へ加熱し、得られた液体を所望の形に成形し、次いで該樹脂を凝固するのに十分な低温へ冷却することからなる、架橋樹脂の再成形方法。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

架 橋 樹 脂

本 願 発 明 は 、 デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 を 介 し て 互 い に 結 合 さ れ た ポ リ マ ー 鎖 を 含 む 再 成 形 性 架 橋 樹 脂 に 関 す る 。

従 来 の 熱 硬 化 性 樹 脂 組 成 物 は 、 一 般 に 、 硬 化 反 応 に よ り 高 分 子 量 の 架 橋 樹 脂 へ 転 換 さ れ る 低 分 子 量 化 合 物 で あ る 。 従 来 の 熱 硬 化 性 樹 脂 は 、 そ の 一 般 に 有 利 な 特性 、 例 え ば 未 硬 化 状 態 の 樹 脂 を 成 形 物 に す る 易 成 形 性 、 硬 化 後 樹 脂 の 高 剛 性 お よ び 高 強 度 の 観 点 か ら 広 く 使 用 さ れ る 。 一 方 、 硬 化 反 応 は 非 可 逆 で あ る の で 、 従 来 の 熱 硬 化 性 樹 脂 は 一 度 硬 化 す る と 再 成 形 で き な い 。 こ れ は 、 リ サ イ ク ル 性 に 欠 け る こ と を 意 味 し 、 そ の こ と が 次 第 に 不 利 に 感 ず る よ う に な っ て い る 。

S. A. Canary ら は 、 フ ル フ ラ ー ル 誘 導 体 を ジ エ ン と し て 、 そ し て マ レ イ ミ ド を ジ エ ノ フ ィ ル と し て 得 ら れ る デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 を 介 し て 互 い に 結 合 さ れ た ポ リ マ ー 鎖 か ら な る 架 橋 樹 脂 を 開 示 し た [J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem. 30 1992 (p. 1755)] 。 こ の デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 は 、 前 記 ジ エ ン お よ び 前 記 ジ エ ノ フ ィ ル か ら 形 成 さ れ 、 該 樹 脂 を 高 め ら れ た 温 度 に 加 熱 す る と 、 前 記 ジ エ ン と 前 記 ジ エ ノ フ ィ ル に 戻 る 。 し た が っ て 、 高 め ら れ た 温 度 に 加 熱 す る と 、 架 橋 が 消 失 し 、 樹 脂 を 再 成 形 し て 成 形 物 に で き る た め 、 こ れ ら の 架 橋 樹 脂 は 、 基 本 的 に リ サ イ ク ル 能 力 性 と 従 来 の 熱 硬 化 性 樹 脂 の 有 利 な 特 性 と を 兼 ね 備 え る 。 し か し 、 提 供 さ れ た 実 験 の 詳 細 か ら 明 ら か な よ う に 、 架 橋 反 応 お よ び 逆 反 応 、 な ら び に (著 者 自 身 が 述 べ た よ う に) 成 形 さ れ た フ ル フ リ ル 基 の 安 定 性 も が 、 フ ル フ リ ル を ベ ー ス と す る 架 橋 樹 脂 の 実 用 性 を 疑 わ し い も の に す る 。

ポ リ マ ー 主 鎖 に 接 合 し た (2 - フ リ ル) - 2 - エ チ ル 基 お よ び マ レ イ ミ ド 基 の デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 を ベ ー ス と す る 同 様 の 架 橋 樹 脂 が 、 Y. Chujo ら に よ り 開 示 さ れ て い る (Macromolecules 23 (1990) p. 2636) 。

主 鎖 ポ リ マ ー に 接 合 さ れ た フ ル フ リ ル 基 、 お よ び ビ ス - マ レ イ ミ ド 架 橋 剤 に 基 づ く 架 橋 樹 脂 が 、 DE-A 4104319 に 開 示 さ れ て い る 。 こ の 文 献 の 樹 脂 は 再 成 形 の た め に 、 明 ら か に 比 較 的 高 温 を 要 す る 。 フ ル フ リ ル 基 の 安 定 性 が 比 較 的 低 い と い う

上 記 教 示 を 考 慮 す る と 、 よ り 低 温 で 加 工 で き る 樹 脂 が 望 ま し い 。

本発明は、2,5-ジアルキル置換フランおよびジエノフィルをベースとし、実用性のある可逆架橋方式を提供する。2,5-ジアルキル置換フランおよびジエノフィルをベースとするディールスーアルダー付加物が、フルフリル化合物に基づく同様のディールスーアルダー付加物に比べて、より低温で好適に可逆反応を受けることを発見した。

さらに、発明された架橋方式は、架橋（すなわち、硬化）反応および逆反応が速く、かつ発明された再成形性架橋樹脂は、機械的特性の実質的变化が無く数回の再成形が可能である。本発明の樹脂は、魅力的に低いか、または魅力的に高いガラス転移温度を有し得、そして特に優れた機械的特性、例えば高機械的強度および剛性（例えばヤング率）、あるいは代わりに高柔軟性を有し得る。

したがって、この発明は、ジエノフィルおよびジエンから得られるディールスーアルダー付加物を介して互いに結合するポリマー鎖からなる再成形性架橋樹脂であって、後者が2,5-ジアルキル置換フランである該樹脂に関する。

本発明の再成形性架橋樹脂のポリマー鎖をディールスーアルダー付加物を介して結合させるには、いくつかの方法がある。この発明の一実施態様においては、ディールスーアルダー付加物が得られる2,5-ジアルキル置換フラン基が、ポリマー鎖に接合し、またはポリマー鎖の一部を形成し、かつディールスーアルダー付加物が得られる2個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含む架橋剤を使用する。これらのジエノフィルは、明らかに、化学結合または架橋基により互いに結合してもよい。したがって、本発明はまた、再成形性架橋樹脂の製造に適する組成物であって、該組成物が2,5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマー、および2個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤からなる組成物に関する。

逆に、また、ジエノフィルがポリマー鎖に接合するか、またはポリマー鎖の一部を形成してもよく、かつ2個またはそれ以上の2,5-ジアルキル置換フラン基を分子構造中に含有する架橋剤を使用する。したがって、本発明は、再成形性架橋樹脂の製造に適する組成物であって、ジエノフィル部分を含有するポリマー、および2個またはそれ以上の2,5-ジアルキル置換フランを分子構造中に含

有する架橋剤からなる組成物に関する。

さらに、本発明の別の実施態様においては、2,5-ジアルキル置換フラン基が接合し、あるいは2,5-ジアルキル置換フラン基をポリマー鎖の一部として含有するポリマー鎖に、ジエノフィルが接合する。したがって、本発明は、再成形性架橋樹脂の製造に適するポリマーであって、該ポリマーが2,5-ジアルキル置換フラン部分およびジエノフィル部分を含有する該ポリマー鎖に関する。

EP-A-372602 は、エポキシドと、重合性2,5-ジアルキルフランおよびマレイン酸無水物のディールス-アルダー付加物とを反応させることにより得られる樹脂を開示する。このディールス-アルダー付加物とエポキシドとの反応は、ディールス-アルダー付加物の環状無水物を開環させ、それにより、ディールス-アルダー付加物を熱的に不安定にするため、後者は迅速に分解して重合性2,5-ジアルキルフランおよびマレイン酸エステルを生じる。したがって、EP-A-372602 に開示された樹脂組成物は、ここに発明された再成形性樹脂組成物ではない。

この発明によるディールス-アルダー付加物が得られる2,5-ジアルキル置換フランは、3-および4位が置換しても、または置換しなくてもよい。好ましい置換基は、アルキルまたはアルキルオキシ基、典型的には炭素原子数を10個まで有するもの、例えばメチル、エチル、1-プロピル、メトキシ基および1-ヘキシルオキシ基である。

前記したように、ディールス-アルダー付加物が得られる2,5-ジアルキルフランは、この発明の再成形性架橋樹脂組成物のベースポリマーのポリマー鎖に接合する基として、存在してもよい。それらは、化学結合または二価有機架橋基を介してそこへ直接接合してもよく、そのためにフランの置換基のいずれか、またはフランの3-もしくは4位が接合点として機能する。フランの2-および5位のアルキル置換基は、同一でも相違してもよく、通常10個までの炭素原子数を有する。適するアルキル基の例は、メチル、エチル、2-プロピルおよび1-ヘキシル基である。ポリマー鎖に接合できる適当なフリル基の例は、2,5-ジメチルフリー-3-イル、2,5-ジエチル-3-メチルフリー-4-イル、5-エチルフルフリルまたは5-(1-ブチル)フルフリル基である。前記二価有機架

橋基の性質については後述する。

2, 5 - ジアルキル置換フランが接合するポリマー鎖の形態は重要でない。好適には、ポリマー鎖は、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(アクリル酸)、またはエテンとアクリル酸もしくはエステルとの共重合体、一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物のランダムまたは交互共重合体鎖(そのような共重合体を後述する)、またはヘテロ原子を含有する鎖、例えばポリアミドまたはポリエステルである。

2, 5 - ジアルキル置換フランが、ポリマー主鎖自身の構成要素を形成することが好ましい。その場合、特に好ましくは、フランの 2, 5 - ジアルキル置換基のそれぞれが、ポリマー鎖の一部を形成する置換または非置換のアルキレン基である。そのような配座(constellation)は、一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物との共重合体であって、ポリマー鎖中に 1, 4 - ジカルボニル部(entity)を含有するものをフラン化、すなわち、1, 4 - ジカルボニル部をフラン部分に転換することにより容易になし得る。

ポリマー鎖中に 1, 4 - ジカルボニル部を含有する一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物との共重合体は、それ自体公知である。それらは、例えば EP-A-121965、EP-A-181014、EP-A-322018、EP-A-372602、および EP-A-516238 から公知の方法を用いたパラジウム触媒重合により調製される。こうして得られる重合体は、一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物の交互共重合体であり、すなわち、ポリマー鎖が、一酸化炭素に由来するモノマー単位(すなわち、カルボニル基)と、オレフィン系不飽和化合物に由来するモノマー単位とを、ポリマー鎖の 4 番目ごとの炭素原子がカルボニル基に属するように交互配列に含有してなる共重合体である。共重合体の分子量は、重合温度を変えることにより適当に変わり得、すなわち、比較的低分子量の共重合体は比較的高温にて得られる。いくつかの重合触媒により、カルボニル基の一部がフラン基に転化するポリマー形成が可能になる。1, 4 - ジカルボニル部を含有する一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物の交互共重合体は、ランダム共重合体、すなわちポリマー鎖が前記モノマー単位をランダムな順序に含有する共重合体であってもよい。後者の共重合体は、例えば US-A-2495286 および US-A-4024326 から公知の方法を用いたラジカル開始重

合により調製される。

一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物の共重合体のフラン化は、当業界に公知の方法により行われ、例えば A. Sen ら (J. Polym. Science, Part A. Polym. Chem. 32 (1994) p. 841) により開示されるように、脱水剤として五酸化磷を作用させることにより、または US-A-3979373 に開示されるように、p-トルエンスルホン酸などの強酸の存在下で加熱することにより行われる。これらの方法は、使用する反応条件に応じて、ポリマー鎖中の 1, 4-ジカルボニル部分のフランへの転化をさまざまな転化レベルで可能にする。当業者は、定型的な実験法により、適当な反応条件を見つけ得る。

フラン化の際に一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物の交互共重合体を使用することが好ましい。なぜなら、ポリマー主鎖のカルボニル基含有量が高くなり、そのためにフラン化によるフラン基の取り込みが高い水準で効率的になされるからである。それにもかかわらず、低度のフラン化を望む場合には、カルボニル基のフラン基への転化を低くしておけばよく、この場合、未転化のカルボニル基の存在が、再成形性架橋樹脂の機械的特性に有利に作用することもある。

前記一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物との共重合体は、オレフィン系不飽和化合物として炭化水素をベースとしてもよいが、該オレフィン系不飽和化合物は、例えばビニルアセテート、メチルビニルエーテル、エチルアクリレートおよび N-ビニルピロリドンのようにヘテロ原子を含有してもよい。該ポリマーは、オレフィン系不飽和炭化水素、好適には α -オレフィン、特に炭素原子数 10 個までの α -オレフィンをベースとするのが好ましい。きわめて好適なものは、脂肪族 α -オレフィン、特に炭素原子数を 3 ~ 6 個有するもの、特定的には直鎖炭素、例えばプロペン、1-ブテン、1-ペンテンおよび 1-ヘキセンである。プロペンが最も好ましい。

フラン化反応で導入される 2, 5-ジアルキル置換フランの 3-または 4-位にどの置換基が存在するかを、取り込むオレフィン系不飽和化合物の形態が決めるのは明らかである。一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物の共重合体が、一酸化炭素と炭素原子を 3 個以上有する α -オレフィンとの交互共重合体である場合、該 α -オレフィンは、位置規則的 (regioregular fashion) に共重合体に取り

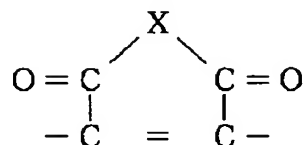
り込まれてもよく、あるいは位置不規則的 (regioirregular fashion) でもよい。炭素原子を 3 個以上有する α -オレフィン を位置規則的に取り込むのが好ましい。(フラン化した) 共重合体がより低粘度をもたらすからである。該 α -オレフィンを位置規則的に、特に頭-尾構造で含ませることも好ましく、典型的には該 α -オレフィンは、80%以上、特に90%以上が位置規則的に取り込まれるようにする。これは、フラン化反応により導入されたフラン基が同一またはほとんど同一な立体環境および電子環境を有し、その結果、これらのフラン基がディールス-アルダー反応および逆反応の反応性を、オレフィン系不飽和化合物を位置不規則的に取り込んだときより均一にするという効果をもつ。これは、特に共重合体が一酸化炭素および単一オレフィン系不飽和化合物をベースとする場合に顕著である。炭素原子数を 3 個以上有する α -オレフィン (類) が共重合体中に立体規則的に取り込まれるか否かは重要ではない。粘着性ポリマーを用いると好結果が得られる。

一酸化炭素とプロペンとの位置規則的粘着性線状交互共重合体をフラン化したもの (ここで、該プロペンは 90%以上が頭-尾式で取り込まれる)、および一酸化炭素とプロペンの位置不規則的線状交互共重合体を用いると、きわめて良好な結果が得られる。

架橋樹脂が再成形性であるように該ディールス-アルダー付加物が熱的安定性を有する限り、ディールス-アルダー付加物が得られるジエノフィルの厳密な性質は、重要でない。当業者は、ジエノフィルが再成形性の基準 (特に、架橋樹脂を再成形にかけたい温度範囲に関する) に沿うかどうかを、定型的な実験作業により決定することができる。通常、再成形性架橋樹脂が再成形される最低温度は、再成形性架橋樹脂の最終用途の利用に要する最高温度に依存し、また、逆も同じである。再成形は、好適には 80℃以上の温度、より好ましくは 110℃以上、特に 140℃以上である。費用効果的および実用的な加工の理由から、再成形が起こる温度は、例えば 300℃以下、特に 250℃以下、さらに特に 220℃以下が望ましい。

適するジエノフィルは、エチン部分の両側に接合する電子吸引基 (例えばエステルおよびケト基) を有するアルキンである。例は、ブチン二酸 (すなわち、ア

セチレンジカルボン酸) のモノーおよびジエステル、ならびに置換ブチ-2-エン-1,4-ジオンである。他の適するジエノフィルは、5-または6-員環中に包含されたブチ-2-エン-1,4-ジオン部分を含有する化合物、特に一般式



(ここで、XはO、S、N-、またはP-(ここで少なくとも一個の自由原子価(free valencies)は、該ジエノフィルをポリマー鎖の一つまたは別のジエノフィルと結ぶ架橋基で占められ、残りの原子価(もしあれば)は、低級アルキルもしくはアシル基、または好ましくは水素原子で占められる)を表す]

の化合物である。

前記架橋基の性質は後述する。低級アルキル基は、好適には4個までの炭素原子を含有し、そして例えばメチルまたはエチル基である。この一般式のジエノフィルは、好ましくはマレイン酸無水物の環状誘導体、特にマレイミド(すなわち、XはO、または特にはN-を表す)である。

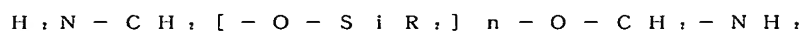
前記したように、この発明の一実施態様においては、ディールス-アルダー付加物が得られるジエノフィルを2個またはそれ以上分子構造中に含有する架橋剤を使用する。該分子構造中のジエノフィルの実用的な最大数は、典型的には20、さらに典型的には10である。前記架橋剤において、1個またはそれ以上の架橋基により、ジエノフィルが互いに結合してもよい。例えば4価架橋基により4個のジエノフィルを互いに結合してよい。分子構造中のジエノフィルが多くなればなるほど、再成形性架橋樹脂のガラス転移温度も高くなる。しかし、分子構造中に2~3個のジエノフィル、特にマレイミド基が二価または三価の架橋基により互いに結合したジエノフィルが存在する架橋剤を使用することで、充分かつ単純かもしれない。ジエノフィルは互いに化学結合により結ばれてもよい。

架橋剤の架橋基の分子量および化学的性質は、両方とも広範囲に変わり得る。架橋剤を変更すると、再成形性架橋樹脂が幅広い機械的特性をカバーするように

なることを発見した。架橋基は有機でもよく、架橋中に炭素原子だけを含むしてもよいが、架橋中に専らヘテロ原子、例えば酸素、珪素または窒素原子を含むすることも可能である。該架橋基は軟質でも硬質でもよい。

例えば、軟質ポリマー鎖を有する重合性架橋基、例えばポリ（アルキレンオキサイド）またはポリシロキサンであって、数平均分子量が例えば 300 以上のものが、ゴム状再成形性架橋樹脂を与える。該重合性軟質鎖は、数平均分子量が 1,500 ~ 10,000 またはそれ以上を有するときに、例えば 0℃ 以下、典型的には -45℃ まで (down to)、あるいはせめて -60℃ までの低ガラス転移温度を有するような性質の熱可塑性ゴム類似再成形性架橋樹脂が得られる。

したがって、この種の適する架橋剤は、マレイミドでキャップ (cap) されたポリ（アルキレンオキサイド）、例えばポリ（エチレンオキサイド）またはポリ（プロピレンオキサイド）、およびマレイミドでキャップされたポリシロキサン、例えば一般式



（ここで、n は平均で 10 以上の整数、特に 20 ~ 70 の整数、各 R は独立にアルキル基、特に炭素原子数 5 まで、好ましくはメチル基である）

示されるようなポリシロキサン、のビスマレイミドである。

トリスーまたはビスアミノでキャップされたポリ（アルキレンオキサイド）、特には数平均分子量が少なくとも 300、好ましくは 1,500 ~ 10,000、より好ましくは 1,500 ~ 5,000 を有するアミノでキャップされたポリ（アルキレンオキサイド）、のトリスーまたはビスマレイミドを用いると、きわめて良好な結果が得られる。

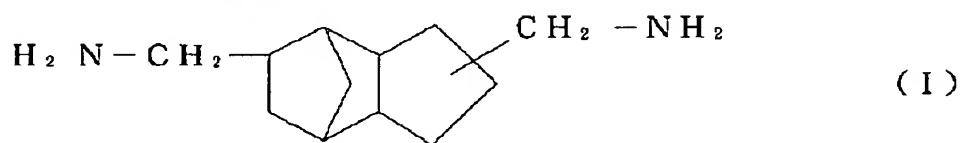
低分子量架橋基、すなわち、分子量または数平均分子量が、500 以下、特に 300 以下、あるいは各結合架橋中の炭素原子数が 20 までのものを使用してよい。脂環式および芳香族の架橋基は、架橋基を堅固にし、そして再成形性架橋樹脂を比較的硬くて強く、かつガラス転移温度を比較的高くする傾向がある。二価の脂環式および芳香族低分子量架橋基の例は、架橋中に（ノル）ボルナン骨格を含む基、

1,3-フェニレン基、および以下の式：

$-\phi-CH_2-\phi-$ 、 $-\phi-O-\phi-O-\phi-$ 、 $-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-O-$
 $-\phi-$ 、 $-CH_2-O-CO-\phi-CO-O-CH_2-$ および $-\phi-C(CH_3)_2-\phi-$

(ここで、 $-\phi-$ は 1, 4-フェニレン基を表す)

の基である。他に適する二価架橋基は、非脂環式(アルキレン)およびオキシカルボニル(エステル)基、およびこれらの組み合わせである。適する架橋剤は、例えばヒドラジン、2, 4-ジアミノトルエン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、一般式：



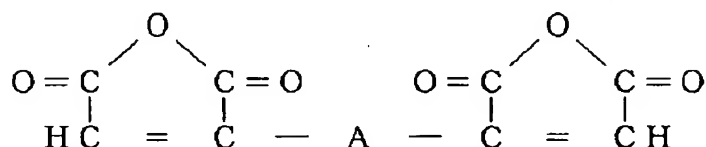
のジアミン、およびビスアミノでキャップされた低分子量の(ポリ)シロキサン〔例えば一般式



(ここで、n の範囲は平均で 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5、R は好ましくはメチル基である)

示されるようなポリシロキサン) のビスマレイミドである。式 I のジアミンの異性体混合物は、ヘキスト(H0ECHST)から商業的に手に入る。三価架橋基は、上記した二価の基の性質と同様である。きわめて良好な結果は、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2, 4-ジマレイミドトルエン、トリス(4-マレイミドメチル)1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシレートおよびジメチルービス[(N-マレイミドメチル)オキシ]シランで得られる。

マレイン酸無水物に基づく好適な架橋剤は、例えば一般式



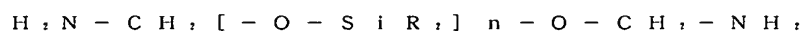
(ここで、A は上記の架橋基、特に架橋中に 20 個までの炭素原子を有する架橋

基を示す)

の化合物である。特には、該架橋基 A は、二価のヒドロカルビル基、特にはアルキレン基 (例えばヘキサメチレン基)、または $-D-O-CO-$ もしくは $-CO-O-D-O-CO-$ 基 (ここで、D は二価のヒドロカルビル基、例えばヘキサメチレン基のようなアルキレン基を示す) である。

さらに、適する他の架橋剤は、ブチン二酸およびジオールをベースとするポリエステル、例えばエチレングリコール、ポリ (エチレングリコール)、プロピレングリコールまたはポリ (プロピレングリコール) である。これらのポリエステルは、上記したような低分子量架橋剤でもよく、それらは数平均分子量が、2,000 ~ 6,000 の範囲のように、例えば 400 以上有していてもよい。

本発明は、架橋剤自身、すなわち、上記したマレイミドでキャップされたポリ (アルキレンオキサイド)、およびマレイミドでキャップされた (ポリ) シロキサン、特に一般式



(ここで、n の範囲は少なくとも 1 の整数、R は独立にアルキル基、特には炭素原子数 5 まで、好ましくはメチル基である)

の (ポリ) シロキサンの、のビスマレイミドである。ビスマレイミドでキャップされた (ポリ) シロキサンは、一般に公知の方法により、ホルムアルデヒドを用いたマレイミドの N-ヒドロキシメチル化、続いて、塩基および水の存在下、適当なジクロロアルキルシランとの反応により調製される。

上記したように、この発明の一定の実施態様においては、2 個またはそれ以上の 2,5-ジアルキルフラン部分を分子構造中に含む架橋剤を使用する。この架橋剤は、2,5-ジアルキル置換フラン基が、化学結合または架橋基を介して互いに好適に結合する。分子構造中の 2,5-ジアルキルフランの実用的な最大数は、典型的には 20、より典型的には 10 である。この架橋基の性質は、一般に、上記した 2 個またはそれ以上のジエノフィルを含む架橋剤の架橋基と同様である。適する架橋剤の例は、ビス (5-エチルフルフリル) アジベートおよび (5-エチルフルフリル) オキシアセチックアシッドのビスアミド、ならびに前

段で述べたジアミンである。

上記したように、この発明の一定の実施態様においては、ジエノフィル部分、または 2, 5 - ジアルキル置換フラン部分およびジエノフィル部分を含有するポリマーを使用する。これらの部分は、化学結合または架橋基によりポリマー鎖に結合してよい。この架橋基は、上記した 2 個またはそれ以上のジエノフィルを含む架橋剤の架橋基と同様の形態でよい。例を以下に挙げる。ポリマーがポリスチレンの場合、ポリスチレンと N - クロロメチルマレイミドとの塩化錫 (IV) 触媒アルキル化により、ジエノフィルとしてのマレイミドがそこへ接合され、そしてポリマーが (スチレン / マレイン酸無水物) 共重合体の場合、ピリジン中での (スチレン / マレイン酸無水物) 共重合体と 5 - エチルフルフリルアルコールとのエステル化によりそこへ接合される。ポリマーが、一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物との共重合体であってポリマー鎖中に 1, 4 - ジカルボニル部を含有する場合には、例えば US-A-3979374 から公知の方法を使用して、共重合体と適当な置換第一ヒドロカルビルアミンとの反応により、2, 5 - ジアルキルフランおよびジエノフィルがそこへ接合される。この反応では、1, 4 - ジカルボニル部はピロール部 (entities) に転化され、このピロール部はポリマー鎖の一部を形成するとともに、置換ヒドロカルビル基により N - 置換される。例えば、1, 4 - ジカルボニル部を含有する一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物の共重合体は、マレイン酸のモノアミドおよびヘキサメチレンジアミンと反応し、またはマレイン酸のモノアミドおよびビス (4 - アミノフェニル) メタンと反応し、続いて酸アミド部分の閉環によりマレイミド部分になる。これは、ポリマー鎖中に N - (6 - マレイミドヘキシル) ピロールまたは N - { 4 - [(4' - マレイミドフェニル) メチル] フェニル } ピロール部を有するポリマーを生じさせる。2, 5 - ジアルキル置換フラン部分およびジエノフィル部分を含有するポリマーの使用を望む場合、一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物の 2, 5 - ジアルキル置換部の一部をフラン部分転化して、1, 4 - ジカルボニル部の他の部分 (すなわち、残部) を N - 置換ピロール部に転化することが望ましく、このピロール部の N - 置換基がジエノフィルを含有する。

この発明の再成形性架橋樹脂がベースとするポリマーの分子量は、広い範囲の

間 で 変 わ り 得 る 。 適 す る 分 子 量 範 囲 は 、 利 用 形 態 、 予 定 す る 架 橋 樹 脂 の (再) 成 形 方 法 に 応 じ て 選 ば れ る 。 強 化 ま た は 充 填 複 合 材 料 の 場 合 、 特 に ガ ラ ス 強 化 複 合 材 料 を 用 意 す る と き は 、 補 強 材 ま た は 充 填 材 と の 濡 れ を 良 く す る 点 か ら 、 低 粘 度 が 極 め て 有 利 で あ る 。 低 粘 度 は 、 例 え ば 樹 脂 を 複 雑 形 状 の 成 形 物 に 使 用 す る と き 、 ま た は 塗 料 材 と し て 使 用 す る と き に も 極 め て 有 利 で あ る 。 そ の よ う な 場 合 、 樹 脂 の 粘 度 は 、 190℃ で 測 定 し て 、 通 常 1000 mPa・s 以 下 、 通 常 1 mPa・s 以 上 、 好 ま し く は 5 ~ 500 mPa・s 、 特 に は 10 ~ 100 mPa・s で あ る 。 (再) 成 形 の 間 の 低 粘 度 は 、 例 え ば 低 分 子 量 の ポ リ マ ー の 選 択 、 お よ び も し 使 う の で あ れ ば 低 分 子 量 の 架 橋 剤 の 選 択 に よ り な さ れ る 。 数 平 均 分 子 量 が 500 ~ 100,000 、 好 ま し く は 1,000 ~ 25,000 、 特 に は 2,000 ~ 10,000 の ポ リ マ ー を 用 い る と 、 良 好 な 結 果 が 得 ら れ た 。 (共) 押 出 お よ び 射 出 成 形 法 で は 、 処 理 の 間 、 190℃ で 測 定 し た 粘 度 が 10 Pa・s より 高 く 、 好 ま し く は 50 ~ 2,000 Pa・s の 範 囲 、 特 に は 100 ~ 1,000 Pa・s の 範 囲 を 有 す る 樹 脂 組 成 物 を 用 い る こ と が 望 ま し い 。

こ の 発 明 の 再 成 形 性 架 橋 樹 脂 中 に 存 在 す る デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 の 量 は 、 デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 が 形 成 さ れ る 組 成 物 中 に 存 在 す る 2,5-ジ アル キ ル フ ラ ン 基 の 量 お よ び ジ エ ノ フ ィ ル 基 の 量 で 決 ま る 。 当 業 者 に は 明 ら か な よ う に 、 デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 の 2,5-ジ アル キ ル 置 換 フ ラ ン お よ び ジ エ ノ フ ィ ル に 戻 る 温 度 以 下 で 、 架 橋 樹 脂 が 固 体 材 料 を 成 す た め に 、 デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 が 一 定 最 少 量 存 在 す る こ と を 要 す る 。 こ の 最 少 量 は 、 明 ら か に 樹 脂 の ベ ー ス ポ リ マ ー の 分 子 量 お よ び 形 態 に 依 存 し 、 お よ び も し 架 橋 剤 を 使 用 す る と き に は 、 架 橋 剤 の 1 分 子 あ た り の ジ エ ノ フ ィ ル ま た は 2,5-ジ アル キ ル フ ラ ン 基 の 数 (す な わ ち 、 官 能 価) に 依 存 す る 。 よ り 低 分 子 量 の ポ リ マ ー は 、 よ り 多 く の デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 量 を 要 す る こ と に な る で あ ろ う 。 よ り 高 い 官 能 価 を 持 っ 架 橋 剤 を 使 用 す る と き は 、 デ ィ ー ル ス ー ア ル ダ ー 付 加 物 の 数 は よ り 低 く て よ い 。 一 般 に 、 数 平 均 分 子 量 が 1000 以 上 の ポ リ マ ー (こ れ は 1 分 子 あ た り 平 均 し て 少 な く と も 4 個 の 2,5-ジ アル キ ル 置 換 フ ラ ン 基 を 含 有 す る) を 使 用 す る こ と に よ り 、 良 好 な 結 果 が 達 成 さ れ 得 る 。 好 ま し く は 、 数 平 均 分 子 量 が 1500 以 上 、 特 に は 2000 以 上 の ポ リ マ ー が 使 用 さ れ 、 そ し て こ れ は 1 分 子 あ た り 平

均して少なくとも 1.5 個、好ましくは 2.5 個、より好ましくは 3 個の 2.5-ジアルキル置換フラン基を含有する。2.5-ジアルキル置換フラン基とジエノフィルとのモル比は、典型的には 20 : 1 ~ 1 : 4、より典型的には 10 : 1 ~ 1 : 2、好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 1.5、より好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 1 になる。

前記したように、補強材および（導電性）充填材が、この発明の再成形性架橋樹脂中に、例えば得られる組成物の重量に対して 40 重量%まで存在してもよい。存在してよい他の化合物は、例えばフェノール性酸化防止剤、ハイドロキノンなどのラジカル捕そく剤、pH の範囲が 2 ~ 7（20℃の水中で測定）の緩衝液などの弱酸安定化システム、UV 安定剤、剥離剤などの加工助剤、ならびに顔料である。前記弱酸安定化システム、特に pKa が 2 ~ 7、好ましくは 2 ~ 5（20℃の水中で測定）の酸、例えば炭素原子が通常 20 までのカルボン酸が、一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物のフラン化共重合体の安定化に適することを発見した。この発明は、また、そのような安定化組成物に関する。安定化カルボン酸に適する例は、酢酸および 2-エチルヘキサンカルボン酸である。前記弱酸安定化システムの量は、広い範囲で変わり得る。フラン化共重合体の重量に対して、好適には 0.01 ~ 10 重量%、特に 0.05 ~ 5 重量%で使用される。ハイドロキノンはマレイミドの安定化にきわめて好適であることを発見した。

この発明の再成形性架橋樹脂は、適当な成分を周囲温度で混合し、得られた混合物を加熱し、次いで所望の形に成形することにより調製される。この調製は、押出成形機中で都合よく行われる。該成分は、混合物として押出成形機へ供給される。いくつかの成分または全部の成分を分けて供給してもよく、特に一つの成分が液体であり、もう一つの成分が固体でもよい。固体成分（または成分の混合物）を、液体成分（または成分の混合物）に対して上流に位置する点で供給することにより、固体は液体と混合するところで溶解する。

樹脂の再成形は、樹脂を液体への転換に十分な高温にもってゆき、得られた液体を所望の形に成形し、次いで該樹脂の凝固に十分な低温に冷却することで、一般に充分である。この発明は、また、そのような再成形方法に関する。

適する成形および再成形技術には、押出、共押出（特に、固材料上の軟材料）

、射出成形、樹脂圧送成形、フィラメントワインディング、引出し成形、および吹き付けが挙げられる。この樹脂は、極めて好適に高速成形工程に適用される。モールドおよび溶接部の修理は、極めて都合よく類似の方法でなされる。架橋樹脂の液体自身への転換およびその逆の所要時間は、一般に短い。たびたびこの時間は、反応熱の移動に要する時間より短い。

この発明の再成形性架橋樹脂の調製に要する原料成分は、構成成分キットの形で、都合よく保管され、取扱われ、および使用される。そのようなキットの第1構成成分は、2,5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマーであり、該キットの第2構成成分は、2個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤からなる。代わりに、そのようなキットは、ジエノフィル部分を含有するポリマーからなる第1構成成分と、2個またはそれ以上の2,5-ジアルキル置換フランを分子構造中に含有する架橋剤からなる第2構成成分でもよい。本発明は、また、そのような構成成分のキットに関する。

成分の物理的特性に応じて、室温での成分の混合が、ポリマーと架橋剤との貯蔵安定性不均質混合物を生じることとも考えられる。

この発明の再成形性架橋樹脂は、従来の熱硬化性樹脂で使用されていた用途、例えばプリプレグ、シート成形化合物またはバルク成形化合物に使用することができる。さらに、例えば鋳物場、使い捨て品の着脱可能カーネル (removable kernel) のような臨時モールドまたは構造部材として、インクまたはトナーとして、(導電性) ハンダとして、塗布 (特にシームレス高光沢塗料)、熱可逆ゲル (thermoreversible gels) の修復材として、ポリ (塩化ビニル) の加工助剤として、ビチューメンの接着剤として、(硬質) 発泡体として、電気絶縁材として、および保安装置の可溶性ジョイントまたはシーラントとしての利用も考えられる。

本発明を、さらに以下の実施例で説明する。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ は、ジュウテリオクロロホルム溶媒中に行った。テトラメチルシランに対するケミカルシフトを示す。ショアー A 硬度 (軟質材料) およびショアー D 硬度 (硬質材料) は、FRANK (商標) 装置を用いて、DIN 53505 (30 秒、20 °C) に従って測定した。

実施例 1

パラジウムアセテート、コバルトペルクロレート、1,3-ビス(ジエチルフォスフィノ)プロパンおよびナフトキノンをベースとする触媒系の存在下で、一酸化炭素とプロパンとを共重合させ、位置規則的粘着性線状交互一酸化炭素/プロパン共重合体を調製した。

この生成物を、酢酸無水物中でp-トルエンスルホン酸を用いて処理することによりフラン化した。該ポリマーの溶液をジクロロメタン中で抽出し、連続して重炭酸ナトリウム水溶液、酢酸水溶液および水で抽出して、該ポリマーを取り出した。

得られたポリマーは数平均分子量1000を有し、カルボニル基の55%がフラン基に転化した。

実施例 2

実施例1の手順を少し変更して繰り返した。

ポリマーは、数平均分子量が7700で、カルボニル基の27%がフラン基に転化した。

実施例 3

パラジウムアセテート、コバルトペルクロレート、1,3-ビス[ビス(2-メトキシフェニル)フォスフィノ]プロパンおよびナフトキノンをベースとする触媒系の存在下で、一酸化炭素とプロパンとを共重合して、位置不規則的線状交互一酸化炭素/プロパン共重合体を調製した。

この生成物を、酢酸無水物中でp-トルエンスルホン酸で処理してフラン化した。

得られたポリマーは数平均分子量8500を有し、カルボニル基の47%がフラン基に転化した。

実施例 4

ビス-マレイミドでキャップされたポリ(プロペンオキサイド)を、以下のようにして調製した。

マレイン酸無水物(11.0g、0.11モル)のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液(50ml)を、分子量が約400のビス-アミノでキャップさ

れたポリ(プロペンオキサイド)(商標JEFFAMINE D400によって手に入る)20 gのDMF攪拌溶液(250 ml)へ、室温で1時間かけて添加した。一晩中攪拌を続けた。炭酸ナトリウム(5.3 g、0.05モル)を添加した。該DMF希釈剤を、真空フラッシュ蒸発により除去した。該残渣に酢酸無水物(40 ml)を添加した。得られた混合物を140℃で2時間攪拌した。真空中で揮発分を蒸発分離し、引き続きジクロロメタン、ジエチルエーテルおよび水を用いて抽出し、有機抽出物を蒸留して乾燥することにより、反応混合物を取り出した。この生成物は、 $^1\text{H-NMR}$ シグナルが、6.58、4.25、3.78および0.95~1.30 ppmを示した。

実施例 5

ジメチルレービス[(N-マレイミドメチル)オキシ]シランを、以下のようにして調製した。

9.8 g(0.1モル)のマレイミド、37%ホルムアミド水溶液9 ml、および40 mgの炭酸ナトリウムを室温で1時間攪拌した。この混合物を30 mlの水で希釈し、ろ過により形成された結晶(9.1 gのN-ヒドロキシメチルマレイミド)を採集した。

N-ヒドロキシメチルマレイミド2.5 g(20 mmol)およびピリジン1.6 g(20 mmol)の混合物のジクロロメタン溶液(50 ml)を室温で攪拌した。ジメチルシリルジクロライド(1.29 g、10 mmol)をゆっくり添加し、攪拌を20分間続けた。この反応混合物を水で抽出した。有機層をシリカゲル5 gとともに攪拌し、ろ過した。ろ液を蒸発させて乾燥し、無色に近い生成物(融点65℃)を2.1 g得た。生成物は、 $^1\text{H-NMR}$ シグナルが0.17 ppm、5.08 ppmおよび6.73 ppm、そして $^{13}\text{C-NMR}$ シグナルが3.10 ppm、60.08 ppm、134.58 ppmおよび169.78 ppmを示した。

実施例 6

架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例1のフラン化共重合体4 g、および実施例4のビス-マレイミド6 gの成分混合物を、20℃で攪拌することにより均質混合物を調製した。この混合物

をモールド中に入れ、一晚中周囲温度に置いた。

ショアー A 硬度が 29 のゴム状成形樹脂を得た。

成形物を小片に切断し、150℃で5分間加熱した。こうして形成された液体、モールド中に入れ、3分以内に20℃へ冷却した。得られた成形物は、ショアー A 硬度が 30 であった。

実施例 7

架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 1 のフラン化共重合体 12 g、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン 1.6 g、および安定剤として酢酸 0.05 ml の成分混合物を、150℃で攪拌することにより均質混合物を調製した。この混合物の一部をモールド(2×10×50 mm)中に流し入れ、残部を円筒形モールド中に流し入れた。両モールドの内容物を3分以内に20℃へ冷却した。

円筒形の成形物は、ショアー D 硬度が 83 であった。該成形物を粉碎して微粉体にした。この粉体を 150℃に加熱して液体を得て、続いて円筒形モールドへ流し入れ、3分以内に20℃へ冷却した。得られた成形物は再び、前記と同様の粉碎、加熱および冷却の手順に従った。最終的に得られた成形物のショアー D 硬度は 83 であった。

2×10×50 mm の成形物を、動的機械分析(DMA、加熱速度 2℃/分)で試験した。温度を上げると、108℃でのモジュラスが、25℃におけるモジュラスの 50% になることがわかった。115℃以上では、該試料の剛性はわずかであった。

実施例 8

架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 1 のフラン化共重合体 16 g、およびビス(4-マレイミドフェニル)メタン 4 g の成分混合物を、150℃で攪拌することにより均質混合物を調製した。この混合物をモールド(2×10×50 mm)中に流し入れ、3分以内に 20℃へ冷却した。

固体の硬質材料が得られた。

実施例 9

再成形性架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 3 のフラン化共重合体 5.5 g、および実施例 5 のジメチルービス〔(N-マレイミドメチル)オキシ〕シラン 0.3 g の成分混合物を、150℃で攪拌することにより均質混合物を調製した。この混合物を円筒形モールド中に流し入れた。このモールドを 5 分以内に 20℃へ冷却した。

ショアー A 硬度が 39 の軟質成形物が得られた。

実施例 10

再成形性架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 3 のフラン化共重合体 4.5 g、およびビス(4-マレイミドフェニル)メタン 0.5 g の成分混合物を、150℃で攪拌することにより均質混合物を調製した。この混合物を円筒形のモールド中に流し入れた。このモールドを 5 分以内に 20℃へ冷却した。

ショアー A 硬度が 86 の強靱な成形物が得られた。

実施例 11

再成形性架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 3 のフラン化共重合体 1.8 g、およびビス(4-マレイミドフェニル)メタン 0.45 g の成分混合物を、165℃で攪拌することにより均質混合物を調製した。この混合物を円筒形のモールド中に流し入れた。このモールドを 5 分以内に 20℃へ冷却した。

ショアー D 硬度が 83 の成形物が得られた。

この成形物を小片に切断し、165℃で 10 分間加熱した。こうして得られた液体、モールド中に流し出し、5 分以内に 20℃まで冷却した。

得られた成形物は、ショアー D 硬度が 84 であった。この成形物は、前記と同様の切断、加熱および冷却の手順に従った。最終的に得られた成形物のショアー D 硬度は 88 であった。

実施例 12

再成形性架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 2 のフラン化共重合体 4.5 g、およびビス(4-マレイミドフェニル)メタン 0.5 g の成分混合物を、150℃で攪拌することにより均質混合物を

調製した。この混合物をモールド中に流し入れた。このモールドを 5 分以内に 20℃へ冷却した。

硬質成形物が得られた。

実施例 13

再成形性架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 3 の手順に従ったが、反応条件を変更して、位置不規則的線状交互-酸化炭素/プロペン共重合体を調製した。得られたポリマーは、数平均分子量が 4500 で、カルボニル基の 17% がフラン基に転化した。

このポリマー試料を、前記 2, 5-ジアルキルフランとマレイミドとのモル比が 1:1 になる量の 2, 4-ジマレイミドトルエンと混合した。この混合物を液体になるまで加熱し、モールド中で冷やした。この成形物のショアー D 硬度は 61 であった。

実施例 14

再成形性架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 3 の手順に従ったが、反応条件を変更して、位置不規則的線状交互-酸化炭素/プロペン共重合体を調製した。得られたポリマーは、数平均分子量が 1170 で、カルボニル基の 48% がフラン基に転化した。安定剤として 2-エチルヘキサンカルボン酸を添加した。

このポリマー試料を、前記 2, 5-ジアルキルフラン基とマレイミド基とのモル比が 1:1 になる量の 2, 4-ジマレイミドトルエンと混合した。この混合物を液体になるまで加熱し、モールド中で冷やした。固体の成形物が得られた。この生成物の融点（融点顕微鏡で測定）は 114℃であった。

このポリマーの別の試料を、前記 2, 5-ジアルキルフラン基とマレイミド基とのモル比が 1:1 になる量のトリス（マレイミドメチル）1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシレートと混合した。この混合物を液体になるまで加熱し、モールド中で冷やした。固体の成形物が得られた。この生成物の融点（融点顕微鏡で測定）は 114℃の代わりに 130℃であった。融点が 16℃高いことは、ガラス転移温度が約 16℃高いことを示す。

実施例 15

再成形性架橋樹脂を以下のようにして調製した。

実施例 3 の手順に従ったが、反応条件を変更して、位置不規則的線状交互酸化炭素／プロペン共重合体を調製した。得られたポリマーは、数平均分子量が 1770 で、カルボニル基の 27% がフラン基に転化した。

実施例 4 において、約 400 の分子量をもつポリ（プロペンオキサイド）を、約 2000 の分子量を有するビスーアミノでキャップされたポリ（プロペンオキサイド）（商標 JEFFAMINE D2000 によって入手）等モル量に変える相違のもとで、実施例 4 の手順を繰り返した。

前記フラン化ポリマーの試料を、こうして得られたビスーマレイミドでキャップされたポリ（プロペンオキサイド）に前記 2,5-ジアルキルフラン基と前記マレイミド基とのモル比が 1:1 になる量で 40℃にて混合した。この液体混合物をモールド中に流し出し、一晚保持した。ゴム状の生成物が得られた。DMA（加熱速度 2℃/分）において、ガラス転移開始温度が -45℃を示した。

実施例 4 において、約 400 の分子量をもつ前記ポリ（プロペンオキサイド）を、約 3000 の分子量を有するトリスーアミノでキャップされたポリ（プロペンオキサイド）（商標 JEFFAMINE T3000 によって入手）2/3モル量に変える相違のもとで、実施例 4 の手順を繰り返した。

前記フラン化ポリマーの別の試料を、こうして得られたトリスーマレイミドでキャップされたポリ（プロペンオキサイド）と 2,5-ジアルキルフラン基とマレイミド基とのモル比が 1:1 になる量で 40℃にて混合した。この液体混合物をモールド中に流し出し、一晚保持した。ゴム状の生成物が得られた。DMA（加熱速度 2℃/分）において、ガラス転移開始温度が -41℃を示した。

実施例 16

購入したジメチル 1,4-ジメチル-1,4-エポキシシクロヘキサ-2,5-ジエン-2,3-ジカルボキシレート（すなわち、ジメチルアセチレンジカルボキシレートと 2,5-ジメチルフランのディールスーアルダー付加物）の試料（0.76g）を 180℃にて窒素雰囲気中で 5 分間加熱した。揮発性分解生成物をコールドトラップ（-80℃）に採集した。¹H-NMR および ¹³C-NMR 分析により、トラップされた揮発性反応生成物は、実質的に 2,5-ジメチルフ

ランであり、残査は、実質的に未転化の出発材料およびジメチルアセチレンジカルボキシレートを含むことを確認した。アセチレンおよび 2, 5 - ジメチルフラン - 3, 4 - ジカルボキシレートは、検出されなかった。

この実験から、2, 5 - ジアルキルフランと、エチン部分の両側に接合した電子吸引基をもつアルキンとのディールス - アルダー付加物は、加熱により 2, 5 - ジアルキルフランおよびアルキンに戻ることがわかる。ディールス - アルダー反応および逆反応に必要な温度水準は、(再)成形操作に適用される好適な温度範囲と一致する。驚くべきことに、他の可能な逆反応(すなわち、アセチレンおよび 3, 4 - ジカルボキシ置換 2, 5 - ジアルキルフラン)は、生じていないことが明らかとなった。したがって、エチン部分の両側に接合した電子吸引基をもつアルキンは、この発明において使用する好適なジエノフィルである。

【手続補正書】特許法第 184 条の 8 第 1 項

【提出日】1996 年 10 月 15 日

【補正内容】

補正明細書

架橋反応および逆反応、ならびに（著者自身が述べたように）成形されたフルフリル基の安定性もが、フルフリルをベースとする架橋樹脂の実用性を疑わしくする。

ポリマー主鎖に接合した（2-フリル）-2-エチル基およびマレイミド基のディールス-アルダー付加物をベースとする同様の架橋樹脂が、Y. Chujo らにより開示されている（Macromolecules 23(1990)p.2636）。

主鎖ポリマーに接合されたフルフリル基、およびビス-マレイミド架橋剤に基づく架橋樹脂が、DE-A 4104319に開示されている。この文献の樹脂は再成形のために、明らかに比較的高温を要する。フルフリル基の安定性が比較的低いという上記教示を考慮すると、より低温で加工できる樹脂が望ましい。

さらに、US-A-4,656,235は、ビス-マレイミドジエノフィルおよびビス-フランジエン含有シロキサンの分子間重合、続いて中間ディールス-アルダー付加物の芳香化を介して作られる、シロキサン含有ポリイミド重合体に関する。

本発明は、2,5-ジアルキル置換フランおよびジエノフィルをベースとし、実用性のある可逆架橋方式を提供する。2,5-ジアルキル置換フランおよびジエノフィルをベースとするディールス-アルダー付加物が、フルフリル化合物に基づく同様のディールス-アルダー付加物に比べて、より低温で好適に可逆反応を受けることを発見した。

さらに、発明された架橋方式は、架橋（すなわち、硬化）反応および逆反応が速く、かつ発明された再成形性架橋樹脂は、機械的特性の実質的変化が無く数回の再成形が可能である。本発明の樹脂は、魅力的に低いか、または魅力的に高いガラス転移温度を有し得、そして特に優れた機械的特性、例えば高機械的強度および剛性（例えばヤング率）、あるいは代わりに高柔軟性を有し得る。

したがって、この発明は、高められた温度に加熱することにより架橋がもとに戻る架橋樹脂であって、ジエノフィルおよびジエンから得られるディールス-ア

ルダー付加物を介して互いに結合するポリマー鎖を含み、後者が 2,5-ジアルキル置換フランである該樹脂に関する。高められた温度に加熱することにより架

橋がもとに戻る樹脂を、以下、再成形性樹脂と呼ぶ。

本発明の再成形性架橋樹脂のポリマー鎖をディールスーアルダー付加物を介して結合させるには、いくつかの方法がある。この発明の一実施態様においては、ディールスーアルダー付加物が得られる 2,5-ジアルキル置換フラン基がポリマー鎖に接合し、またはポリマー鎖の一部を形成し、かつディールスーアルダー付加物が得られる 2 個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含む架橋剤を使用する。これらのジエノフィルは、明らかに、化学結合または架橋基により互いに結合してもよい。したがって、本発明はまた、再成形性架橋樹脂の製造に適する組成物であって、該組成物が 2,5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマー、および 2 個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤からなる組成物に関する。

逆に、また、ジエノフィルがポリマー鎖に接合するか、またはポリマー鎖の一部を形成してもよく、かつ 2 個またはそれ以上の 2,5-ジアルキル置換フラン基を分子構造中に含有する架橋剤を使用する。したがって、本発明は、再成形性架橋樹脂の製造に適する組成物であって、ジエノフィル部分を含有するポリマー、および 2 個またはそれ以上の 2,5-ジアルキル置換フランを分子構造中に含有する架橋剤からなる組成物に関する。

補正請求の範囲

1. 高められた温度に加熱することにより架橋が元に戻る架橋樹脂であって、ジエノフィルおよびジエンから得られるディールスーアルダー付加物を介して互いに結合されたポリマー鎖を含み、後者が 2,5-ジアルキル置換フランである該樹脂。

2. 110～250℃、特に 140～220℃の範囲の温度で再成形性であることを特徴とする、請求項 1 に記載の樹脂。

3. 前記ジエノフィルが、エチン部分の両側に接合した電子吸引基をもつアルキ

ンであるか、または 5-もしくは 6-員環中に包含されたブテ-2-エン-1, 4-ジオン部分を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の樹脂。

4. 前記ジエノフィルが、マレイン酸無水物の環式誘導体、特にマレイミドである、請求項 3 に記載の樹脂。

5. 前記樹脂が 2, 5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマー、および 2 個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤から得られることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

6. 前記架橋剤が、

- マレイミドでキャップされたポリ(アルキレンオキサイド)、
- マレイミドでキャップされた(ポリ)シロキサン、ならびに
- マレイミド基が化学結合、または(数平均)分子量が 500 以下の架橋基もしくは結合架橋中の炭素原子数が 20 までの架橋基により互いに結合されているトリス-およびビス-マレイミド

からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 5 に記載の樹脂。

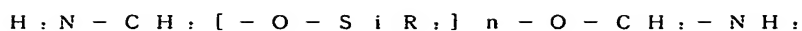
7. 2, 5-ジアルキル置換フラン部分を含む前記ポリマーが、ポリマー鎖中に 1, 4-ジカルボニル部を含有する一酸化炭素とオレフィン系不飽和化合物との共重合体、好ましくは一酸化炭素と前記オレフィン系不飽和化合物との交互共重合体を、フラン化することにより得られることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の樹脂。

8. 前記オレフィン系不飽和化合物が、脂肪族 α -オレフィン、特にプロペンであることを特徴とする、請求項 7 に記載の樹脂。

9. 樹脂が得られる前記ポリマーは、数平均分子量が 1,000 ~ 25,000 の範囲、特に 2,000 ~ 10,000 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

10. 前記樹脂が、前記 2, 5-ジアルキル置換フラン基と前記ジエノフィルとのモル比を、10:1 ~ 1:2、特に 5:1 ~ 1:1.5 にすることにより得られることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

11. マレイミドでキャップされたポリ(アルキレンオキサイド)、および一般式



(ここで、 n は少なくとも 1 の整数、各 R は独立にアルキル基 特に炭素原子数 5 までのアルキル基)

の (ポリ) シロキサン、のビスマレイミドから選ばれることを特徴とする架橋剤。

12. 高められた温度に加熱することにより架橋が元に戻る樹脂の製造に適する組成物であって、2, 5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマー、および 2 個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤からなる該組成物。

13. 高められた温度に加熱することにより架橋が元に戻る樹脂の製造に適する組成物であって、ジエノフィル部分を含有するポリマー、および 2 個またはそれ以上の 2, 5-ジアルキル置換フラン基を分子構造中に含有する架橋剤からなる該組成物。

14. 高められた温度に加熱することにより架橋が元に戻る樹脂の製造に適するポリマーであって、2, 5-ジアルキル置換フラン部分およびジエノフィル部分を含有する該ポリマー。

15. 高められた温度に加熱することにより架橋が元に戻る樹脂の製造に適するキットであって、2, 5-ジアルキル置換フラン部分を含有するポリマーからなる第 1 構成成分、および 2 個またはそれ以上のジエノフィルを分子構造中に含有する架橋剤からなる第 2 構成成分からなることを特徴とする該キット。

16. 高められた温度に加熱することにより架橋が元に戻る樹脂の製造に適するキットであって、ジエノフィル部分を含有するポリマーからなる第 1 構成成分、および 2 個またはそれ以上の 2, 5-ジアルキル置換フラン基を分子構造中に含有する架橋剤からなる第 2 構成成分からなることを特徴とする該キット。

17. 請求項 7 で定義された 2, 5-ジアルキル置換フラン部分含有ポリマー、および pH が 2 ~ 7 (20℃ の水中で測定) の緩衝液または pK_a が 2 ~ 7 (20℃ の水中で測定) の酸を含む組成物。

18. 請求項 1 に記載の樹脂を、液体へ転化するのに十分な高温へ加熱し、得られ

た液体を所望の形に成形し、次いで該樹脂を凝固するのに十分な低温へ冷却することからなる、高められた温度に加熱することにより架橋が元に戻る樹脂の再成形方法。

[國際調查報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 95/04488		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F2/60 C08G67/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US.A.4 656 235 (G. C. TESORO) 7 April 1987 see the whole document ---	1-18
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 12, 20 March 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 74889k, 'POLYMERIZABLE AROMATIC OLIGOIMIDES' page 25; column 2; see abstract & SU.A.584 014 (INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, ACADEMY OF SCIENCES, U.S.S.R.) 15 December 1977 ---	1
A	EP.A.0 334 454 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 27 September 1989 see claims 1-7; example 1 ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 March 1996		Date of mailing of the international search report - 4. 04. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 581 & Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 631 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3046		Authorized officer Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 95/04488

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 288 765 (UCB, S.A.) 21 May 1976 see claims 1-22 ---	1
A	US,A,5 270 413 (L. S. CORLEY) 14 December 1993 see claims 1-20 ---	1
A	EP,A,0 114 091 (FORD MOTOR COMPANY LTD.) 25 July 1984 see page 10, line 1 - line 26; claims 1-35 ---	1
A	EP,A,0 372 602 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 13 June 1990 cited in the application see page 5, line 2 - line 13; claims 1-22 ---	1
A	US,A,3 979 373 (T. E. KIOVSKY) 7 September 1976 cited in the application see claims 1-7 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 95/04488

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4656235	07-04-87	NONE	
EP-A-334454	27-09-89	DE-D- 68916293	28-07-94
		DE-T- 68916293	20-10-94
		JP-A- 1304122	07-12-89
		US-A- 4929701	29-05-90
FR-A-2288765	21-05-76	BE-A- 819308	28-02-75
		DE-A- 2537983	11-03-76
		GB-A- 1468479	30-03-77
		JP-A- 51076398	01-07-76
		US-A- 4070259	24-01-78
US-A-5270413	14-12-93	NONE	
EP-A-114091	25-07-84	US-A- 4515926	07-05-85
		AU-B- 563563	16-07-87
		AU-B- 2311584	12-07-84
		CA-A- 1213691	04-11-86
		JP-B- 4049875	12-08-92
		JP-A- 59136359	04-08-84
		US-A- 4616071	07-10-86
EP-A-372602	13-06-90	AU-B- 620168	13-02-92
		AU-B- 4449089	17-05-90
		CA-A- 2002578	10-05-90
		JP-A- 2196829	03-08-90
		NO-B- 176965	20-03-95
		US-A- 5037944	06-08-91
		US-H- H1110	03-11-92
US-A-3979373	07-09-76	DE-A- 2626272	30-12-76
		FR-A- 2384809	20-10-78
		GB-A- 1492172	16-11-77
		NL-A- 7606262	15-12-76

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, U
G), AL, AM, AT, AU, BB, BG, BR, B
Y, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES
, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, M
D, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL
, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
TJ, TM, TT, UA, UG, UZ, VN

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.